

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

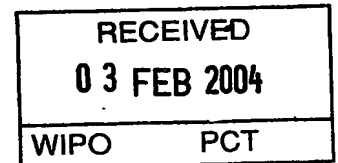
03.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月 8日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-325220
[ST. 10/C]: [JP2002-325220]



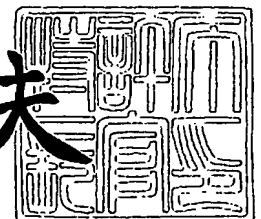
出 願 人
Applicant(s): 株式会社フジインコーポレーテッド
和光純薬工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願

【整理番号】 PY20022298

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 3/14 550
H01L 21/304 622
H01L 21/304 647

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 河瀬 昭博

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 三輪 俊博

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡西枇杷島町地領2丁目1番地の1 株
式会社 フジミインコーポレーテッド 内

【氏名】 阪本 健次

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県川越市大字的場1633 和光純薬工業 株式会
社 東京研究所 内

【氏名】 林田 一良

【特許出願人】

【識別番号】 000236702

【氏名又は名称】 株式会社 フジミインコーポレーテッド

【特許出願人】

【識別番号】 000252300

【氏名又は名称】 和光純薬工業 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100068755

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 博宣

【選任した代理人】

【識別番号】 100105957

【弁理士】

【氏名又は名称】 恩田 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002956

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110535

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

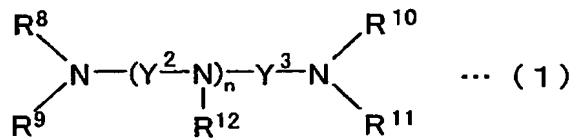
【発明の名称】 シリコンウエハの研磨用組成物及びそれを用いたシリコンウエハの研磨方法、並びにリンス用組成物及びそれを用いたシリコンウエハのリンス方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (a)、(b)、(c) 及び (d) の各成分を含有することを特徴とするシリコンウエハの研磨用組成物。

(a) : 下記一般式 (1) で示される酸又はその塩からなるキレート剤

【化 1】



(式中の Y² 及び Y³ は低級アルキレン基を示し、n は 0 ~ 4 の整数を示し、R⁸ ~ R¹¹ と n 個の R¹² の内少なくとも 4 個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

(b) : アルカリ化合物

(c) : 水

(d) : 二酸化ケイ素

【請求項 2】 前記成分 (a) は、一般式 (1) 中の Y² 及び Y³ が炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、R⁸ ~ R¹¹ と n 個の R¹² の内少なくとも 4 個がホスホン酸基を有する炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のシリコンウエハの研磨用組成物。

【請求項 3】 前記成分 (a) は、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 又は請

求項 2 に記載のシリコンウエハの研磨用組成物。

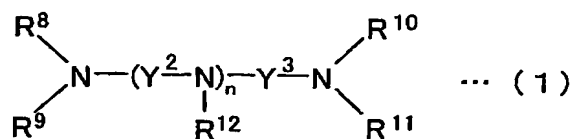
【請求項 4】 pH が 8 ～ 12 であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のシリコンウエハの研磨用組成物。

【請求項 5】 請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のシリコンウエハの研磨用組成物を用い、シリコンウエハ表面に研磨を施すことを特徴とするシリコンウエハの研磨方法。

【請求項 6】 研磨が施されたシリコンウエハに研磨装置を使用してリンスを施す際に用いられるリンス用組成物であって、下記の (a)、(b) 及び (c) の各成分を含有することを特徴とするリンス用組成物。

(a) : 下記一般式 (1) で示される酸又はその塩からなるキレート剤

【化 2】



(式中の Y² 及び Y³ は低級アルキレン基を示し、n は 0 ～ 4 の整数を示し、R⁸ ～ R¹¹ と n 個の R¹² の内少なくとも 4 個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

(b) : アルカリ化合物

(c) : 水

【請求項 7】 請求項 6 に記載のリンス用組成物を用い、研磨が施されたシリコンウエハ表面に研磨装置を使用してリンスを施すことを特徴とするシリコンウエハのリンス方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができるシリコンウエハの研磨用組成物及びそれを用いたシリコンウエハの研磨方法、並びにリンス用組成物及びそれを用いたシリコンウエハのリンス方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、シリコンウエハは、研磨用組成物を用いた化学的機械研磨（メカノケミカル加工）によって表面に研磨が施されている。次いで、研磨用組成物に含有される二酸化ケイ素等の研磨材がシリコンウエハ表面に付着することによるシリコンウエハのパーティクル汚染を抑制するために、シリコンウエハの研磨された表面には水又は界面活性剤等を含有するリンス用組成物を用いたすすぎ研磨、即ちリンスが施されている。

【0003】

従来の研磨用組成物は、水、粒状アモルファスシリカ及びエチレンジアミン四酢酸（EDTA）等のキレート剤とポリアクリル酸等の分子量5000以上の高分子イオンとの少なくとも一方を含有している（例えば、特許文献1参照。）。また、研磨粒子、ピペラジン等のアミン類及びEDTA等のキレート剤を含有しているものもある（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

これら研磨用組成物は、EDTA等のキレート剤と遷移金属とが安定した錯イオンを形成することによってキレート剤が金属不純物を捕捉し、金属不純物によるシリコンウエハの汚染を抑制するようになっている。ここで、金属不純物によるシリコンウエハの汚染とは、例えば拡散係数が高い銅からなる金属不純物がシリコンウエハ表面に付着したり、研磨時に銅がシリコンウエハ中に拡散することをいう。この金属不純物により汚染されたシリコンウエハからデバイスを形成するときには、シリコンウエハ表面やシリコンウエハ中に拡散した銅によってショートやリーク等が発生して半導体不良が起きる。

【0005】

【特許文献1】

特開昭63-272460号公報（第2-3頁）

【特許文献2】

特開2001-77063号公報（第3-4頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、これら従来の研磨用組成物は、キレート剤が金属不純物を捕捉する能力が低いために、金属不純物によるシリコンウエハの汚染を十分に抑制することができないという問題があった。

【0007】

本発明は、前記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができるシリコンウエハの研磨用組成物及びそれを用いたシリコンウエハの研磨方法、並びにリンス用組成物及びそれを用いたシリコンウエハのリンス方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

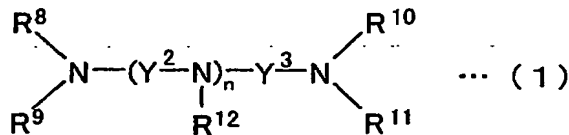
上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明のシリコンウエハの研磨用組成物は、下記の(a)、(b)、(c)及び(d)の各成分を含有するものである。

【0009】

(a) : 下記一般式(1)で示される酸又はその塩からなるキレート剤

【0010】

【化3】



(式中のY²及びY³は低級アルキレン基を示し、nは0～4の整数を示し、R⁸～R¹¹とn個のR¹²の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

(b) : アルカリ化合物

(c) : 水

(d) : 二酸化ケイ素

請求項2に記載の発明のシリコンウエハの研磨用組成物は、請求項1に記載の

発明において、前記成分 (a) は、一般式 (1) 中の Y^2 及び Y^3 が炭素数 1～4 のアルキレン基であり、 $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} の内少なくとも 4 個がホスホン酸基を有する炭素数 1～4 のアルキル基である。

【0011】

請求項 3 に記載の発明のシリコンウエハの研磨用組成物は、請求項 1 又は請求項 2 に記載の発明において、前記成分 (a) は、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種である。

【0012】

請求項 4 に記載の発明のシリコンウエハの研磨用組成物は、請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の発明において、pH が 8～12 である。

請求項 5 に記載の発明のシリコンウエハの研磨方法は、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載のシリコンウエハの研磨用組成物を用い、シリコンウエハ表面に研磨を施すものである。

【0013】

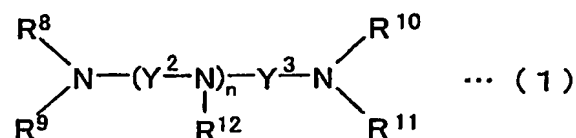
請求項 6 に記載の発明のリンス用組成物は、研磨が施されたシリコンウエハに研磨装置を使用してリンスを施す際に用いられるリンス用組成物であって、下記の (a)、(b) 及び (c) の各成分を含有するものである。

【0014】

(a) : 下記一般式 (1) で示される酸又はその塩からなるキレート剤

【0015】

【化 4】



(式中の Y^2 及び Y^3 は低級アルキレン基を示し、 n は0～4の整数を示し、 $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

(b) : アルカリ化合物

(c) : 水

請求項7に記載の発明のシリコンウエハのリンス方法は、請求項6に記載のリンス用組成物を用い、研磨が施されたシリコンウエハ表面に研磨装置を使用してリンスを施すものである。

【0016】

【発明の実施の形態】

(第1の実施形態)

以下、本発明の第1の実施形態を詳細に説明する。

【0017】

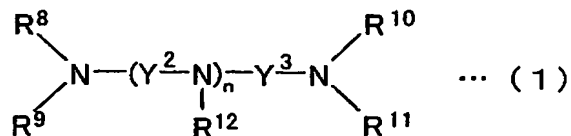
シリコンウエハとは、単結晶シリコンにより形成されている半導体基板のことである。シリコンウエハは、まずシリコン単結晶インゴットを切断してウエハとしたものにラッピングが施されて外形成形される。そして、ラッピングによるシリコンウエハ表面の加工変質層を除去するためにエッチングが施された後、端面を研磨するためにエッジポリッシュが施される。次いで、シリコンウエハ表面を鏡面状態にするために研磨が施されて製造される。この第1の実施形態は前記研磨工程を示すものである。

【0018】

研磨工程で用いられるシリコンウエハの研磨用組成物（以下、単に研磨用組成物ともいう）には、(a) 下記一般式(1)で示される酸又はその塩からなるキレート剤、(b) アルカリ化合物、(c) 水及び(d) 二酸化ケイ素が含有されている。

【0019】

【化5】



(式中の Y^2 及び Y^3 は低級アルキレン基を示し、 n は0～4の整数を示し、 $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

成分(a)のキレート剤は、遷移金属と安定した錯イオンを形成することにより研磨用組成物に含有される金属不純物を捕捉するために含有される。金属不純物としては、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅等の遷移金属や、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)に由来するものが挙げられ、例えばこれら金属そのもの、その水酸化物、その酸化物等である。

【0020】

前記一般式(1)中の低級アルキレン基は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状であり、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、ブチレン基、メチルプロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられる。

【0021】

成分(a)は、金属不純物を捕捉する能力が高いことから、一般式(1)中の Y^2 及び Y^3 が炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} の内少なくとも4個がホスホン酸基を有する炭素数1～4のアルキル基であるのが好ましい。炭素数1～4のアルキレン基の具体例としては前記のものが挙げられる。一方、 $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} の内少なくとも4個がホスホン酸基を有する炭素数1～4のアルキル基としては直鎖状又は分岐状のものがあ、具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。

【0022】

個々のアルキル基と結合するホスホン酸基の数は、通常1～2個であり、好ましくは1個である。また、前記一般式(1)において、容易に製造することがで

きることから n は 0 ～ 2 の整数が好ましく、金属不純物を捕捉する能力がより高いことから $R^8 \sim R^{11}$ と n 個の R^{12} はそれら全てがホスホン酸基を有するアルキル基が好ましい。

【0023】

成分 (a) は、金属不純物を捕捉する能力がさらに高いことから、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸（以下、「EDTP」と表す。以下において化合物名の後の括弧内はその略号を示す。）、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸 (DTPP)、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸 (TTHP)、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸等の酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩等の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

【0024】

これらの中でも、金属不純物を捕捉する能力がより一層高いことから、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、EDTP、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム (EDTPP)、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸ナトリウム、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸リチウム、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、DTPP、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸アンモニウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸カリウム (DTPPP)、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸リチウム、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、TTHP、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸アンモニウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸カリウム (TTHPP)、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸ナトリウム、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸リチウム、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸アンモニウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸カリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸

ナトリウム、プロパンジアミン四メチレンホスホン酸リチウムからなる群より選ばれた少なくとも一種が最も好ましい。

【0025】

研磨用組成物中の成分(a)の含有量は、好ましくは0.001~6重量%、より好ましくは0.005~3重量%、最も好ましくは0.01~1重量%である。成分(a)の含有量が前記範囲未満では、含有量が低いために金属不純物を十分に捕捉することができない。一方、成分(a)の含有量が前記範囲を超えると、研磨用組成物がゲル化しやすくなるとともに、過度の含有量となってさらなる金属不純物の捕捉効果が得られないために不経済となる。

【0026】

成分(b)のアルカリ化合物は、シリコンウエハ表面を腐食、エッチング又は酸化することにより、研磨を促進するために含有される。

アルカリ化合物の具体例としては、水酸化カリウム(PHA)、水酸化ナトリウム(NHA)、炭酸水素カリウム(PCAH)、炭酸カリウム(PCA)、炭酸水素ナトリウム(NCAH)、炭酸ナトリウム(NCA)等の無機アルカリ化合物、アンモニア(A)、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、炭酸水素アンモニウム(ACAH)、炭酸アンモニウム(ACA)等のアンモニウム塩、メチルアミン(MA)、ジメチルアミン(DMA)、トリメチルアミン(TMA)、エチルアミン(EA)、ジエチルアミン(DEA)、トリエチルアミン(TEA)、エチレンジアミン(EDA)、モノエタノールアミン(MEA)、N-(β -アミノエチル)エタノールアミン(AEEA)、ヘキサメチレンジアミン(HMDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントトラミン(TETA)、無水ピペラジン(PIZ)、ピペラジン・六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン(AEPIZ)、N-メチルピペラジン(MPIZ)等のアミン等が挙げられる。これらは、単独で含有させてもよいし、二種以上を組み合わせる含有させてもよい。

【0027】

これらの中でも、アミン臭が弱いことから、PHA、NHA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、A、TMAH、ACAH、ACA、EDA、MEA、A

EEA、HMDA、DETA、TETA、PIZ、ピペラジン・六水和物、AEP I Z又はMPI Zが好ましい。さらに、成分(a)の作用を阻害しないことから、PHA、NHA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、A、TMAH、ACAH、ACA、PIZ、ピペラジン・六水和物、AEP I Z又はMPI Zが好ましい。

【0028】

研磨用組成物中の成分(b)の含有量は、成分(b)がPHA、NHA、TMAH、ACAH、ACA、PCAH、PCA、NCAH、NCA、A、MA、DMA、TMA、EA、DEA、TEA、EDA、MEA、AEEA、HMDA、DETA又はTETAのときには、好ましくは0.1~6重量%、より好ましくは0.5~5重量%、最も好ましくは1~4重量%である。また、成分(b)がPIZ、AEP I Z又はMPI Zのときには、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1~9重量%、最も好ましくは3~8重量%である。成分(b)がピペラジン・六水和物のときには、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは2~18重量%、最も好ましくは5~16重量%である。

【0029】

成分(b)の含有量が前記範囲未満では、成分(b)による研磨促進効果が少ないために十分な研磨速度が得られない。一方、成分(b)の含有量が前記範囲を超えると、研磨用組成物がゲル化しやすくなるとともに、それ以上の研磨促進効果が期待できないために不経済となりやすい。さらに、エッチング力が強くなるために、研磨が施されたシリコンウエハ表面に面荒れが発生しやすい。

【0030】

成分(c)の水は、成分(d)を分散させるとともに、(a)及び(b)の各成分を溶解させるために含有される。水は、他の成分の作用を阻害するのを防止するために不純物をできるだけ含有しないものが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルターを通して異物を除去した純水や超純水、又は蒸留水等が好ましい。

【0031】

成分(d)の二酸化ケイ素は、その機械的研磨作用によってシリコンウエハ表

面を研磨するために含有される。二酸化ケイ素の具体例としては、コロイダルシリカ (Colloidal SiO₂)、ヒュームドシリカ (Fumed SiO₂)、沈殿法シリカ (Precipitated SiO₂) 等が挙げられる。これらの中でも、シリコンウエハ表面を高精度で研磨することができることから、コロイダルシリカが好ましい。

【0032】

成分 (d) がコロイダルシリカのときの粒子径は、研磨速度を向上させるために、気体吸着による粉体の比表面積測定法 (BET法) により測定した比表面積から求められる平均粒子径 (D_{SA}) で、好ましくは 5 ~ 300 nm、より好ましくは 5 ~ 200 nm、最も好ましくは 5 ~ 120 nm である。さらに、レーザー散乱から算出される平均粒子径 (D_{N4}) で、好ましくは 5 ~ 300 nm、より好ましくは 10 ~ 200 nm、最も好ましくは 15 ~ 150 nm である。

【0033】

コロイダルシリカの D_{SA} 又は D_{N4} が前記範囲未満では、十分な研磨速度が得られない。一方、コロイダルシリカの D_{SA} 又は D_{N4} が前記範囲を超えると、シリコンウエハの表面粗さが大きくなりやすく、しかもシリコンウエハ表面に傷等の欠陥及び強いヘイズ (Haze) が発生しやすい。ここで、ヘイズとは、暗室内で鏡面状態のシリコンウエハ表面に強い光を照射したときに、光の乱反射による目視で観察できる乳白色の曇りのことである。

【0034】

また、成分 (d) がヒュームドシリカ又は沈殿法シリカのときには、 D_{SA} で好ましくは 10 ~ 300 nm、より好ましくは 10 ~ 200 nm、最も好ましくは 10 ~ 150 nm である。さらに、 D_{N4} で好ましくは 30 ~ 500 nm、より好ましくは 40 ~ 400 nm、最も好ましくは 50 ~ 300 nm である。ヒュームドシリカ又は沈殿法シリカの D_{SA} 又は D_{N4} が前記範囲未満では、十分な研磨速度が得られない。一方、ヒュームドシリカ又は沈殿法シリカの D_{SA} 又は D_{N4} が前記範囲を超えると、シリコンウエハの表面粗さが大きくなりやすく、しかもシリコンウエハ表面に傷等の欠陥及び強いヘイズが発生しやすい。

【0035】

成分 (d) には、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物が通常存在している。

成分 (d) の二酸化ケイ素の 20 重量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅及びカルシウムの含有量の合計は、シリコンウエハの汚染をより一層抑制するために、好ましくは 300 ppm 以下、より好ましくは 100 ppm 以下、最も好ましくは 0.3 ppm 以下である。鉄、ニッケル、銅及びカルシウムの含有量の合計が前記範囲を超えると、金属不純物によるシリコンウエハの汚染を抑制しにくく、しかも成分 (a) の含有量を増加させる必要があるために研磨用組成物の調製コストが嵩みやすい。

【0036】

研磨用組成物中の成分 (d) の含有量は、好ましくは 1～50 重量%、より好ましくは 5～50 重量%、最も好ましくは 10～50 重量%である。成分 (d) の含有量が前記範囲未満では、十分な研磨速度が得られない。一方、成分 (d) の含有量が前記範囲を超えると、研磨用組成物はゲル化しやすくなる。

【0037】

研磨用組成物には、その他の添加成分として、界面活性剤や防腐剤等を含有させてもよい。その他の添加成分の含有量は、研磨用組成物の常法に従って決定される。

【0038】

研磨用組成物の pH は好ましくは 8～12、より好ましくは 10～12 である。研磨用組成物の pH が前記範囲未満では、成分 (b) の含有量が低いために十分な研磨速度が得られない。一方、研磨用組成物の pH が前記範囲を超えると、研磨用組成物はゲル化しやすくなる。

【0039】

研磨用組成物は、成分 (c) の水に他の成分を混合し、例えば翼式攪拌機による攪拌や超音波分散等によって、各成分を分散又は溶解させることにより調製される。ここで、成分 (c) の水に対する他の成分の混合順序は限定されない。

【0040】

研磨用組成物は、管理を容易にするとともに輸送コストを低減するために、濃縮された状態で保管されるときには成分 (c) と同等の水が混合されて希釈されるように構成されるのが好ましい。ここで、過剰の

濃縮では、成分（d）の二酸化ケイ素の分散安定性や（a）及び（b）の各成分の溶解バランスが崩れやすい。このため、濃縮された研磨用組成物と混合される水との体積比は、好ましくは濃縮された研磨用組成物：混合される水＝1：1～50、より好ましくは濃縮された研磨用組成物：混合される水＝1：1～40、最も好ましくは濃縮された研磨用組成物：混合される水＝1：1～20である。

【0041】

研磨用組成物が前記の体積比よりも少ない量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が少ないために濃縮の度合いが低くなり輸送コストが嵩みやすい。一方、前記の体積比よりも多い量の水が混合されるように構成されるときには、濃縮の度合いが高くなるために濃縮された研磨用組成物がゲル化しやすくなるうえに、（a）及び（b）の各成分の溶解バランスが崩れやすい。

【0042】

次に、前記のように構成された研磨用組成物を用いたシリコンウエハの研磨方法について説明する。まず、シリコンウエハの研磨方法に用いられる研磨装置について説明する。

【0043】

図1に示すように、研磨装置11を構成する円板状の回転定盤12は、その下面の中心に取付けられた第1回転軸13により図1の矢視線の方向に回転するとともに、上面には研磨パッド14が貼付されている。この回転定盤12の上方には円板状のウエハホルダ15が1個又は複数個配設され（1個のみを図示）、各ウエハホルダ15は、その上面の中心に取付けられた第2回転軸16により図1の矢視線の方向に回転するとともに、底面には円板状のセラミックプレート17がそれぞれ取付けられている。

【0044】

セラミックプレート17の底面には、図示しないウレタンシートを介して、ウエハ保持孔18が4箇所に通貫形成されている円板状のウエハ保持板19が着脱可能に取着されている。また、回転定盤12の上方には、研磨用組成物20をノズル21aから研磨パッド14に供給するための研磨用組成物供給装置21が配

設されている。

【0045】

研磨用組成物20を用いてシリコンウエハ表面に研磨を施すときには、まず各ウエハ保持孔18内にシリコンウエハを吸引により保持する。このとき、各シリコンウエハは、研磨される表面が下面となる状態でウエハ保持孔18内に保持される。次いで、各ウエハホルダ15及び回転定盤12を回転させるとともに研磨用組成物供給装置21から研磨用組成物20を研磨パッド14に供給し、ウエハホルダ15を下方へ移動させて各シリコンウエハを研磨パッド14に押し付けてシリコンウエハ表面に研磨を施す。

【0046】

前記方法は、シリコンウエハの片面を研磨する片面研磨装置を用いて研磨を施す場合について記載したものであるが、本実施形態の研磨用組成物及びそれを用いたシリコンウエハの研磨方法は、両面を同時に研磨する両面研磨装置を用いて研磨を施す場合にも適用可能である。

【0047】

シリコンウエハ表面には、まず第1研磨で粗研磨を施した後、第2研磨で精密研磨を施してその平坦性を向上させ、第3研磨で最終研磨を施してヘイズを除去してシリコンウエハ表面を鏡面状態にする等、段階的に研磨を施すのが好ましい。このとき、シリコンウエハを研磨パッド14に押し付ける圧力は、第1研磨から第3研磨へと順番に低下するように設定するのが好ましい。

【0048】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 第1の実施形態の研磨用組成物及びシリコンウエハの研磨方法においては、研磨用組成物は成分(a)を含有している。成分(a)は、従来のEDTA等のキレート剤に比べて遷移金属と安定した錯イオンを形成しやすいために、金属不純物を捕捉する能力が高い。よって、研磨用組成物において、成分(a)に捕捉されていない金属不純物の量を低減することができるために、シリコンウエハ表面に研磨を施すときにその表面に付着する金属不純物の量を低減することができるものと推察される。

【0049】

さらに、金属不純物を捕捉した成分(a)と、ゼータ電位で負電位を示すシリコンウエハ表面とが静電的に反発することにより、成分(a)によって捕捉された金属不純物がシリコンウエハ表面に付着するのを抑制することができる。このため、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0050】

・成分(a)は、一般式(1)中のY²及びY³が炭素数1~4のアルキレン基であり、R⁸~R¹¹とn個のR¹²の内少なくとも4個がホスホン酸基を有する炭素数1~4のアルキル基であるのが好ましい。この場合、金属不純物を捕捉する能力が高いことから、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染をより一層抑制することができる。

【0051】

さらに、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、EDTP、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、DTPP、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、TTHP、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸等の酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩等の塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であれば、その効果を一層高めることができる。

【0052】

・研磨用組成物のpHは好ましくは8~12である。この場合、十分な研磨速度でシリコンウエハに研磨を施すことができ、研磨用組成物のゲル化を防止することができる。

(第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。この第2の実施形態は、第1の実施形態の研磨工程の後に研磨装置11を使用して行われるリンスを示すものである。

【0053】

リンスで用いられるリンス用組成物には、(a)前記一般式(1)で示される

酸又はその塩からなるキレート剤、(b) アルカリ化合物及び(c) 水が含有されている。

【0054】

成分(a)は、研磨が施されたシリコンウエハ表面に付着している金属不純物を捕捉してシリコンウエハ表面から取除くために含有される。また、成分(b)は、リンス用組成物のpHを調整するために含有される。

【0055】

リンス用組成物のpHは、研磨が施されたシリコンウエハ表面にリンスを施すときに、シリコンウエハ表面のpHが急激に変化することによってシリコンウエハ表面に残留している研磨用組成物がゲル化するのを防止するために、研磨用組成物のpHと同程度が好ましい。

【0056】

リンス用組成物のpHが研磨用組成物のそれよりも低いときには、研磨後にシリコンウエハ表面に残留している研磨用組成物がリンス用組成物と反応してゲル化し、シリコンウエハ表面から取除くことが難しくなることがある。さらに、研磨パッドの目の中に残留する研磨用組成物がリンス用組成物と反応してゲル化し、目詰まりが発生しやすくなる。一方、リンス用組成物のpHが研磨用組成物のpHよりも高いときには、シリコンウエハ表面に面荒れが発生することがある。

【0057】

リンス用組成物は、管理を容易にするとともに輸送コストを低減するために、濃縮された状態で保管されるとともに、リンスに用いられるときには成分(c)と同等の水が混合されて希釈されるように構成されるのが好ましい。このため、濃縮されたリンス用組成物と混合される水との体積比は、好ましくは濃縮されたリンス用組成物：混合される水＝1：1～100、より好ましくは濃縮されたリンス用組成物：混合される水＝1：1～80、最も好ましくは濃縮されたリンス用組成物：混合される水＝1：1～40である。

【0058】

リンス用組成物が前記の体積比よりも少ない量の水が混合されるように構成されるときには、希釈に用いる水の量が少ないために濃縮の度合いが低くなり輸送

コストが嵩みやすい。一方、前記の体積比よりも多い量の水が混合されるように構成されるときには、濃縮の度合いが高くなるために（a）及び（b）の各成分の溶解バランスが崩れやすい。

【0059】

次に、前記のように構成されたリンス用組成物を用いたシリコンウエハのリンス方法について説明する。

シリコンウエハ表面にリンスを施すときには、図1に示す研磨装置11に図示しないリンス用組成物供給装置が配設されて構成され、研磨用組成物供給装置21とリンス用組成物供給装置とが交換されるようになっている。さらに、研磨パッド14がリンス用パッドとして兼用され、リンス用組成物供給装置からリンス用組成物が研磨パッド14に供給されるようになっている。

【0060】

さて、このリンス用組成物を用いて研磨が施されたシリコンウエハ表面に研磨装置11を使用してリンスを施すときには、まずシリコンウエハ表面に研磨を施した後、各ウエハホルダ15が回転定盤12に接したままの状態、研磨用組成物供給装置21とリンス用組成物供給装置とを交換する。さらに、研磨装置11の稼働条件を研磨時の研磨条件からリンス用のそれに切り替える。続いて、リンス用組成物供給装置からリンス用組成物を研磨パッド14に供給し、シリコンウエハ表面にリンスを施す。ここで、シリコンウエハ表面に対して段階的に研磨が施されるときには、各段階の研磨終了後にリンスをそれぞれ施すのが好ましい。

【0061】

前記方法は、シリコンウエハの片面を研磨する片面研磨装置を用いてリンスを施す場合について記載したものであるが、本実施形態のリンス用組成物及びそれを用いたシリコンウエハのリンス方法は、両面を同時に研磨する両面研磨装置を用いてリンスを施す場合にも適用可能である。

【0062】

以上詳述した本実施形態によれば、次のような効果が発揮される。

・ 第2の実施形態のリンス用組成物及びシリコンウエハのリンス方法においては、リンス用組成物は成分（a）を含有している。このため、研磨が施された

シリコンウエハ表面に付着している金属不純物を捕捉して取除くことができる。よって、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0063】

・ 研磨が施されたシリコンウエハ表面に研磨装置11を使用してリンスが施されるときには、シリコンウエハ表面に研磨を施した直後に、研磨装置11の稼働条件を切り替える。さらに、リンス用組成物供給装置からリンス用組成物を研磨パッド14に供給することにより、シリコンウエハ表面に研磨とリンスを連続して施すことができる。このため、例えばシリコンウエハ表面に研磨を施した後にシリコンウエハをウエハ保持孔18から一旦取外し、改めてリンス装置でシリコンウエハをリンスする場合に比べて、研磨用組成物によって生じるシリコンウエハ表面のエッチングやシミを防止することができる。

【0064】

また、研磨後のシリコンウエハ表面の乾燥を防止できるため、研磨用組成物中の成分(d)がシリコンウエハ表面に固着することを防止することができる。これらにより、LPD (Light Point Defect) を低減することが可能になる。ここで、LPDとはシリコンウエハの表面欠陥のことであり、研磨又はリンスが施されたシリコンウエハ表面に付着した異物(以下、パーティクルともいう)等に起因している。さらに、シリコンウエハ表面に研磨とリンスとを施す時間を短縮することができるとともに、同じ装置を使用して研磨及びリンスを施すことができるために、研磨工程及びリンス工程のコストを低減することができる。

【0065】

なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 第1の実施形態及び第2の実施形態において、研磨又はリンスが終了したときに、シリコンウエハ表面に純水によるスクラブ洗浄を施してもよい。スクラブ洗浄とは、純水、超純水等を用い、ポリビニルアルコール製スポンジ等を使用してシリコンウエハ表面をこすり洗いする方法である。

【0066】

・ 第1の実施形態及び第2の実施形態において、研磨用組成物又はリンス用

組成物は過酸化水素を含有してもよい。このように構成した場合は、過酸化水素によりシリコンウエハ表面に酸化膜が形成され、パーティクルがシリコンウエハ表面に直接付着することを防止できるために、LPDを改善することができる。

【0067】

・ 第2の実施形態において、シリコンウエハ表面にリンスを施すときに、各ウエハホルダ15が回転定盤12から離間された状態でリンス用組成物を研磨パッド14に供給する。そして、ウエハホルダ15を下方へ移動させて各シリコンウエハを研磨パッド14に押し付けてシリコンウエハ表面にリンスを施してもよい。

【0068】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態をさらに具体的に説明する。

<第1研磨>

(実施例1～14及び比較例1～9)

実施例1においては、まず成分(a)としてのDTPPPと、成分(b)としてのPHAと、成分(c)の水と、成分(d)としてのコロイダルシリカとを混合して第1研磨用組成物を調製した。ここで、コロイダルシリカの含有量は第1研磨用組成物に対して20重量%であり、コロイダルシリカの20重量%水溶液中における鉄、ニッケル、銅及びカルシウムの含有量の合計は20ppb以下であった。コロイダルシリカの平均粒子径は、FlowSorbII2300 (micromeritics社製の製品名)で測定された D_{SA} で35nmであり、N4 Plus Submicron Particle Sizer (Beckman Coulter, Inc.の製品名)で測定された D_{N4} で70nmであった。第1研磨用組成物における(a)及び(b)の各成分の含有量を表1に示す。

【0069】

実施例2～14及び比較例1～9においては、(a)及び(b)の各成分の種類及び含有量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして第1研磨用組成物を調製した。実施例1～14の研磨用組成物についてpHを測定したところ、いずれも10～12であった。そして、実施例1～14及び比較例1～

9の各例の第1研磨用組成物に超純水を混合してその体積を20倍にそれぞれ希釈した後、希釈された各例の第1研磨用組成物を用いてシリコンウエハ表面に下記の研磨条件1で研磨を施した。

【0070】

<研磨条件1>

研磨装置：片面研磨機（SPM-15；不二越機械工業社製、ウエハホルダ4個）、被研磨物：6インチシリコンウエハ4枚／ウエハホルダ1個（p型、結晶方位<100>、抵抗率1～10Ω・cm）、荷重：31.5kPa、定盤回転数：58rpm、ウエハホルダ回転数：120rpm、研磨パッド：Suba 600（ロデール・ニッタ株式会社製の不織布）、組成物の供給速度：8000ml／分（循環使用）、研磨時間：15分、組成物の温度：23℃

そして、研磨後のシリコンウエハについて下記（1）～（3）の項目に関し評価を行った。それらの評価結果を表1に示す。尚、表1において、ジエチレントリアミン五酢酸をDTPAで表し、ニトリロ三酢酸をNTAで表し、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸をHIDAで表す。

【0071】

（1）シリコンウエハ表面における金属不純物の含有量

まず、研磨後にシリコンウエハを純水を用いてスクラブ洗浄した。続いて、シリコンウエハ表面及び自然酸化膜をフッ酸蒸気により気層分解した後、これをフッ酸と過酸化水素水とを含有する液滴で回収し、回収液中の金属不純物の各成分を誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）によって定量分析した。そして、金属不純物の各成分の含有量について、 $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 未満（◎）、 $1 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $3 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 未満（○）、 $3 \times 10^9 \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 未満（△）、 $1 \times 10^{10} \text{ atoms/cm}^2$ 以上（×）の4段階で評価した。

【0072】

（2）シリコンウエハ内部に保持された金属不純物の含有量

まず研磨後にシリコンウエハ表面をSC-2（塩酸（36％溶液）：過酸化水素（31％溶液）：純水＝1：1：6（容量比）溶液）を用いて洗浄した。次の

で、シリコンウエハに熱処理（200℃、48時間）を施して、シリコンウエハ内部に保持された金属不純物をシリコンウエハ表面に出現させた後、前記（1）と同様にして金属不純物の各成分の定量分析及び評価を行った。

【0073】

（3）研磨速度

シリコンウエハの中心部の研磨前と研磨後の膜厚を、ダイヤルゲージを用いて測定し、膜厚差を算出した後にその値からシリコンウエハに対する研磨速度を求めた。ここで、膜厚差の算出はウエハホルダ1個について1枚の割合で行い、4枚のシリコンウエハの膜厚差の平均値をシリコンウエハの膜厚差とした。そして、研磨速度について、 $1\mu\text{m}/\text{分}$ 以上（◎）、 $0.8\mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $1\mu\text{m}/\text{分}$ 未満（○）、 $0.5\mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $0.8\mu\text{m}/\text{分}$ 未満（△）、 $0.5\mu\text{m}/\text{分}$ 未満（×）の4段階で評価した。

【0074】

【表1】

	成分(a)			成分(b)			金属不純物					研磨 速度	
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	シリコンウエハ表面		シリコンウエハ内部				
							Fe	Ni	Cu	Ca	Fe		Ni
実施例 1	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-	-	○	○	○	○	◎	◎	△
実施例 2	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-	-	○	○	○	○	◎	◎	△
実施例 3	EDTP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 4	EDTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 5	DTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 6	DTPPP	0.01	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 7	DTPPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	◎	◎	○
実施例 8	DTPPP	1	TMAH	2	-	-	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 9	TTHP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 10	TTHPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 11	DTPPP	0.1	PIZ	6	-	-	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 12	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH 1	-	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 13	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH 2	-	○	○	◎	◎	◎	◎	○
実施例 14	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA 0.5	TMAH 1	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
比較例 1	-	-	EDA	3	-	-	x	x	x	x	x	x	◎
比較例 2	-	-	PHA	1.5	-	-	x	x	x	x	x	x	△
比較例 3	-	-	NCA	1.5	-	-	x	x	x	x	x	x	△
比較例 4	-	-	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	○
比較例 5	EDTA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	△	△	△	△	○
比較例 6	DTPA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	○	○	○	○	○
比較例 7	NTA	0.1	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	○
比較例 8	HIDA	0.1	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	○
比較例 9	-	-	PIZ	6	-	-	x	x	x	x	x	x	◎

表1に示すように、実施例1～14においては、シリコンウエハ表面及び内部

に保持された金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例 1～14 の第 1 研磨用組成物を用いると、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。さらに、実施例 3～14 においては研磨速度について優れた評価となった。

【0075】

一方、比較例 1～4 及び比較例 9 においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について、実施例 1～14 に対して劣る結果となった。また、比較例 5～8 においては、成分 (a) を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について、成分 (b) の種類及び含有量が同じである実施例 3～10 に対して劣る結果となった。

<第 1 リンス>

(実施例 15～28 及び比較例 10～18)

実施例 15 においては、まず成分 (a) としての DTPPP と、成分 (b) としての PHA と、成分 (c) の水とを混合して第 1 リンス用組成物を調製した。第 1 リンス用組成物における (a) 及び (b) の各成分の含有量を表 2 に示す。実施例 16～28 及び比較例 10～18 においては、(a) 及び (b) の各成分の種類及び含有量を表 2 に示すように変更した以外は、実施例 15 と同様にして第 1 リンス用組成物を調製した。実施例 15～28 のリンス用組成物について pH を測定したところ、いずれも 10～12 であった。

【0076】

実施例 15～28 及び比較例 10～18 の各例の第 1 リンス用組成物に超純水を混合してその体積を 20 倍にそれぞれ希釈した。そして、比較例 4 の第 1 研磨用組成物を用いるとともに研磨条件 1 による研磨終了と同時に、研磨装置の稼働条件を以下のリンス条件 1 に切り替えるとともに、前記希釈された各例の第 1 リンス用組成物を用いてリンスを施した。ここで、リンス条件 1 については、研磨条件 1 と異なる条件のみを記載する。

【0077】

<リンス条件 1>

被研磨物: 6 インチシリコンウエハ 4 枚 / ウエハホルダ 1 個 (p 型、結晶方位 $\langle 100 \rangle$ 、抵抗率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、比較例 4 の第 1 研磨用組成物を用いるとともに研磨条件 1 で表面に研磨が施された状態)、荷重: 2 kPa 、定盤回転数: 30 rpm 、ウエハホルダ回転数: 62 rpm 、組成物の供給速度: 8000 ml / 分 (掛け流し)、リンス時間: 1 分、組成物の温度: 20°C

そして、リンス後のシリコンウエハについて前記 (1) の項目に関し評価を行った。その評価結果を表 2 に示す。

【0078】

【表 2】

	成分(a)		成分(b)				金属不純物			
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	Fe	Ni	Cu	Ca
実施例 15	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-	-	○	○	○	○
実施例 16	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-	-	○	○	○	○
実施例 17	EDTP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 18	EDTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 19	DTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 20	DTPPP	0.01	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 21	DTPPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 22	DTPPP	1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 23	TTHPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 24	TTHP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
実施例 25	DTPPP	0.1	PIZ	6	-	-	○	○	○	○
実施例 26	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH	1	○	○	○	○
実施例 27	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH	2	○	○	○	○
実施例 28	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA	0.5	○	○	○	○
比較例 10	-	-	EDA	3	-	-	×	×	×	×
比較例 11	-	-	PHA	1.5	-	-	×	×	×	×
比較例 12	-	-	NCA	1.5	-	-	×	×	×	×
比較例 13	-	-	TMAH	2	-	-	×	×	×	×
比較例 14	EDTA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	△	△
比較例 15	DTPA	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○
比較例 16	NTA	0.1	TMAH	2	-	-	×	×	×	×
比較例 17	HIDA	0.1	TMAH	2	-	-	×	×	×	×
比較例 18	-	-	PIZ	6	-	-	×	×	×	×

表 2 に示すように、実施例 15～28 においては、シリコンウエハ表面の金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例 15～28 の第 1 リンス用組成物を用いると、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0079】

一方、比較例 10～13 及び比較例 18 においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について実施

例 15～28 に対して劣る結果となった。また、比較例 14～17 においては、成分 (a) を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について、成分 (b) の種類及び含有量が同じである実施例 17～24 に対して劣る結果となった。

<第 2 研磨>

(実施例 29～42 及び比較例 19～27)

実施例 29～42 及び比較例 19～27 においては、実施例 1 と同様にして第 2 研磨用組成物を調製した。第 2 研磨用組成物における (a) 及び (b) の各成分の含有量を表 3 に示す。実施例 29～42 の研磨用組成物について pH を測定したところ、いずれも 10～12 であった。次いで、実施例 1 と同様に超純水を混合して体積を 20 倍にそれぞれ希釈した後、希釈された各例の第 2 研磨用組成物を用いて第 1 研磨にて研磨が施されているシリコンウエハ表面に下記の研磨条件 2 で研磨を施した。ここで、研磨条件 2 においては、研磨条件 1 と異なる条件のみを記載する。

【0080】

<研磨条件 2>

被研磨物: 6 インチシリコンウエハ 4 枚/ウエハホルダ 1 個 (p 型、結晶方位 <100>、抵抗率 $1 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、実施例 7 の第 1 研磨用組成物を用いるとともに研磨条件 1 で表面に研磨が施された状態)、荷重: 20.4 kPa 、研磨パッド: Suba 400 (ロデール・ニッタ株式会社製の不織布)、研磨時間: 10 分、組成物の温度: 23°C

そして、研磨後のシリコンウエハについて前記 (1)、(2) 及び (3) の各項目に関し評価を行った。ここで、(3) の研磨速度については、 $0.6 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 (◎)、 $0.45 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $0.6 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満 (○)、 $0.3 \mu\text{m}/\text{分}$ 以上 $0.45 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満 (△)、 $0.3 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満 (×) の 4 段階で評価した。それらの評価結果を表 3 に示す。

【0081】

【表3】

	成分(a)		成分(b)				金属不純物					研磨 速度			
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	シリコンウエハ表面								
							Fe	Ni	Cu	Ca	Fe		Ni	Cu	Ca
実施例 29	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例 30	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	△
実施例 31	EDTP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 32	EDTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 33	DTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 34	DTPPP	0.01	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 35	DTPPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 36	DTPPP	1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 37	TTHPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 38	TTHP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 39	DTPPP	0.1	PIZ	6	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 40	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH 1	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 41	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH 2	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例 42	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA 0.5	TMAH 1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例 19	-	-	EDA	3	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	◎
比較例 20	-	-	PHA	1.5	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	△
比較例 21	-	-	NCA	1.5	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	△
比較例 22	-	-	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	○
比較例 23	EDTA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	△	△	△	△	△	△	○
比較例 24	DTPA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	△	△	△	△	△	△	○
比較例 25	NTA	0.1	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	○
比較例 26	HIDA	0.1	TMAH	2	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	○
比較例 27	-	-	PIZ	6	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	◎

表3に示すように、実施例29～42においては、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例29～42の第2研磨用組成物を用いると、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。さらに、実施例31～42においては研磨速度について優れた評価となった。

【0082】

一方、比較例19～22及び比較例27においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について実施例29～42に対して劣る結果となった。また、比較例23～26においては、成分(a)を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について、成分(b)の種類及び含有量が同じである実施例31～38に対して劣る結果となった。

<第2リンス>

(実施例43～56及び比較例28～36)

実施例43～56及び比較例28～36においては、実施例15と同様にして第2リンス用組成物を調製した。第2リンス用組成物における(a)及び(b)の各成分の含有量を表4に示す。実施例43～56のリンス用組成物についてpHを測定したところ、いずれも10～12であった。次いで、実施例15と同様に超純水を混合して体積を20倍にそれぞれ希釈した。そして、比較例22の第2研磨用組成物を用いるとともに研磨条件2による研磨終了と同時に、研磨装置の稼働条件を以下のリンス条件2に切り替えるとともに、前記第2リンス用組成物を用いてリンスを施した。ここで、リンス条件2については、リンス条件1と異なる条件のみを記載する。

【0083】

<リンス条件2>

被研磨物：6インチシリコンウエハ4枚／ウエハホルダ1個（p型、結晶方位<100>、抵抗率1～10Ω・cm、比較例22の第2研磨用組成物を用いるとともに研磨条件2で表面に研磨が施された状態）、研磨パッド：Suba 400（ロデール・ニッタ株式会社製の不織布）

そして、リンス後のシリコンウエハについて前記(1)の項目に関し評価を行った。その評価結果を表4に示す。

【0084】

【表4】

	成分(a)		成分(b)				金属不純物				
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	シリコンウエハ表面				
							Fe	Ni	Cu	Ca	
実施例 43	DTPPP	0.1	PHA	1.5	-	-	○	○	○	○	
実施例 44	DTPPP	0.1	NCA	1.5	-	-	○	○	○	○	
実施例 45	EDTP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 46	EDTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 47	DTPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 48	DTPPP	0.01	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 49	DTPPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 50	DTPPP	1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 51	TTHPP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 52	TTHP	0.1	TMAH	2	-	-	○	○	○	○	
実施例 53	DTPPP	0.1	PIZ	6	-	-	○	○	○	○	
実施例 54	DTPPP	0.1	PIZ	6	TMAH 1	-	○	○	○	○	
実施例 55	DTPPP	0.1	PHA	0.5	TMAH 2	-	○	○	○	○	
実施例 56	DTPPP	0.1	PIZ	6	PHA 0.5	TMAH 1	○	○	○	○	
比較例 28	-	-	EDA	3	-	-	×	×	×	×	
比較例 29	-	-	PHA	1.5	-	-	×	×	×	×	
比較例 30	-	-	NCA	1.5	-	-	×	×	×	×	
比較例 31	-	-	TMAH	2	-	-	×	×	×	×	
比較例 32	EDTA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	△	△	
比較例 33	DTPA	0.1	TMAH	2	-	-	△	△	○	△	
比較例 34	NTA	0.1	TMAH	2	-	-	×	×	×	×	
比較例 35	HIDA	0.1	TMAH	2	-	-	×	×	×	×	
比較例 36	-	-	PIZ	6	-	-	×	×	×	×	

表4に示すように、実施例43～56においては、シリコンウエハ表面の金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例43～56の第2リンス用組成物を用いると、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0085】

一方、比較例 28～31 及び比較例 36 においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について実施例 43～56 に対して劣る結果となった。比較例 32～35 においては、成分 (a) を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について、成分 (b) の種類及び含有量が同じである実施例 45～52 に対して劣る結果となった。

<第 3 研磨>

(実施例 57～72 及び比較例 37～44)

実施例 57～72 及び比較例 37～44 においては、実施例 1 と同様に第 3 研磨用組成物を調製した。ここで、実施例 57～72 及び比較例 37～44 は、その他の成分として、ヒドロキシエチルセルロース (平均分子量 120000) 又はポリビニルアルコール (ケン化度 100%、重合度 1400、平均分子量 62000) を含有する。第 3 研磨用組成物における (a)、(b) 及びその他の成分の含有量を表 5 に示す。ここで、成分 (b) としての A は 29 重量%水溶液として混合し、表 5 における A の含有量は 29 重量%水溶液での含有量を示す。実施例 57～72 の研磨用組成物について pH を測定したところ、いずれも 10～12 であった。

【0086】

次いで、実施例 1 と同様に超純水を混合して体積を 20 倍にそれぞれ希釈した後、希釈された各例の第 3 研磨用組成物を用いて第 2 研磨が施されているシリコンウエハ表面に下記の研磨条件 3 で研磨を施した。ここで、研磨条件 3 においては、研磨条件 1 と異なる条件のみを記載する。

【0087】

<研磨条件 3>

被研磨物：6 インチシリコンウエハ 4 枚／ウエハホルダ 1 個 (p 型、結晶方位 <100>、抵抗率 1～10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、実施例 35 の第 2 研磨用組成物を用いるとともに研磨条件 2 で表面に研磨が施された状態)、荷重：9.4 kPa、研磨パッド：Surfin000 (株式会社フジミインコーポレーテッド製のスウェー

ドタイプ)、研磨時間：8分、組成物の供給速度：500ml/分(掛け流し)
、研磨時間：8分、組成物の温度：20℃

そして、研磨後のシリコンウエハについて前記(1)及び(2)の各項目に関し評価を行った。それらの評価結果を表5に示す。尚、表5において、ヒドロキシエチルセルロース(平均分子量1200000)をHECで表し、ポリビニルアルコール(ケン化度100%、重合度1400、平均分子量62000)をPVAで表す。

【0088】

【表5】

	成分(a)		成分(b)				その他の成分		金属不純物			
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	添加量 (重量%)	Fe	Ni	Cu	Ca
実施例 57	EDTP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	○	○	◎
実施例 58	EDTPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	○	○	◎
実施例 59	DTPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 60	DTPPP	0.01	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	○	○	○
実施例 61	DTPPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 62	DTPPP	1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	◎	◎	◎
実施例 63	TTHPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	◎	◎	◎
実施例 64	TTHP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	◎	◎	◎	◎
実施例 65	DTPPP	0.1	A	1	-	-	PVA	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 66	DTPPP	0.1	PHA	0.3	-	-	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 67	DTPPP	0.1	TMAH	0.5	-	-	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 68	DTPPP	0.1	PIZ	0.5	-	-	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 69	DTPPP	0.1	A	0.5	PHA	0.15	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 70	DTPPP	0.1	A	0.5	TMAH	0.25	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 71	DTPPP	0.1	PIZ	0.25	TMAH	0.25	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
実施例 72	DTPPP	0.1	PHA	0.1	TMAH	0.2	HEC	0.25	◎	○	◎	◎
比較例 37	-	-	A	1	-	PIZ	0.2	HEC	0.25	◎	◎	◎
比較例 38	EDTA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	△	△	x
比較例 39	DTPA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	△	○	△
比較例 40	NTA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	○	x	x
比較例 41	HIDA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 42	-	-	PHA	0.3	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 43	-	-	TMAH	0.5	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 44	-	-	PIZ	0.5	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x

表5に示すように、実施例57～72においては、シリコンウエハ表面及び内

部に保持された金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例 57～72 の第 2 研磨用組成物を用いると、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0089】

一方、比較例 37 及び比較例 42～44 においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について実施例 57～72 に対して劣る結果となった。比較例 38～41 においては、成分 (a) を含有しないために、シリコンウエハ表面及び内部に保持された金属不純物の各成分の含有量について成分 (b) の種類及び含有量が同じである実施例 57～65 に対して劣る結果となった。

<第 3 リンス>

(実施例 73～88 及び比較例 45～52)

実施例 73～88 及び比較例 45～52 においては、実施例 15 と同様にして第 3 リンス用組成物を調製した。ここで、実施例 73～88 及び比較例 45～52 は、その他の成分として HEC 又は PVA を含有する。第 3 リンス用組成物における (a)、(b) 及びその他の成分の含有量を表 6 に示す。ここで、表 6 における A の含有量は、表 5 と同様に 29 重量%水溶液での含有量を示す。実施例 73～88 のリンス用組成物について pH を測定したところ、いずれも 10～12 であった。

【0090】

次いで、実施例 15 と同様に超純水を混合して体積を 20 倍にそれぞれ希釈した。そして比較例 43 の第 3 の研磨用組成物を用いるとともに研磨条件 3 による研磨終了と同時に、研磨装置の稼働条件を以下のリンス条件 3 に切り替えとともに、前記希釈された各例の第 3 リンス用組成物を用いてリンスを施した。ここで、リンス条件 3 については、リンス条件 1 と異なる条件のみを記載する。

【0091】

<リンス条件 3>

被研磨物: 6 インチシリコンウエハ 4 枚/ウエハホルダ 1 個 (p 型、結晶方位 <100>、抵抗率 1～10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、比較例 43 の第 3 研磨用組成物を用いると

ともに研磨条件3で表面に研磨が施された状態)、研磨パッド: Surfin 000 (株式会社フジミインコーポレーテッド製のスウェードタイプ)、組成物の供給速度: 2000 ml/分 (掛け流し)、リンス時間: 30 秒

そして、リンス後のシリコンウエハについて前記(1)の項目に関し評価を行った。その評価結果を表6に示す。

【0092】

【表 6】

	成分(a)			成分(b)			その他の成分		金属不純物			
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)	シリコンウエハ表面			
									Fe	Ni	Cu	Ca
実施例 73	EDTP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 74	EDTPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 75	DTPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 76	DTPPP	0.01	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 77	DTPPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 78	DTPPP	1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 79	TTHPP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 80	TTHP	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 81	DTPPP	0.1	A	1	-	-	PVA	0.25	○	○	○	○
実施例 82	DTPPP	0.1	PHA	0.3	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 83	DTPPP	0.1	TMAH	0.5	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 84	DTPPP	0.1	PIZ	0.5	-	-	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 85	DTPPP	0.1	A	0.5	PHA	0.15	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 86	DTPPP	0.1	A	0.5	TMAH	0.25	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 87	DTPPP	0.1	PIZ	0.25	TMAH	0.25	HEC	0.25	○	○	○	○
実施例 88	DTPPP	0.1	PHA	0.1	TMAH	0.2	PIZ	0.2	○	○	○	○
比較例 45	-	-	A	1	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 46	EDTA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	△	△	△	△
比較例 47	DTPA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	△	○	○	△
比較例 48	NTA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 49	HIDA	0.1	A	1	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 50	-	-	PHA	0.3	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 51	-	-	TMAH	0.5	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x
比較例 52	-	-	PIZ	0.5	-	-	HEC	0.25	x	x	x	x

表 6 に示すように、実施例 73～88 においては、シリコンウエハ表面の金属不純物の各成分の含有量について優れた評価となった。このため、実施例 73～88 の第 3 リンス用組成物を用いると、遷移金属や Ca、Mg 等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【0093】

一方、比較例45及び比較例50～52においては、キレート剤を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について実施例73～88に対して劣る結果となった。比較例46～49においては、成分(a)を含有しないために、シリコンウエハ表面における金属不純物の各成分の含有量について、成分(b)の種類及び含有量が同じである実施例73～81に対して劣る結果となった。

【0094】

次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(1) 前記成分(a)は、一般式(1)中の $R^8 \sim R^{12}$ が、全てホスホン酸基を有するアルキル基であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のシリコンウエハの研磨用組成物。この構成によれば、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染をより一層抑制することができる。

【0095】

(2) 前記成分(a)は、一般式(1)中のnが、0～2の整数であることを特徴とする請求項1、請求項2及び前記(1)のいずれか一項に記載のシリコンウエハの研磨用組成物。この構成によれば、成分(a)を容易に製造することができる。

【0096】

(3) 前記成分(a)は、一般式(1)中の Y^2 及び Y^3 が炭素数1～4のアルキレン基であり、 $R^8 \sim R^{11}$ とn個の R^{12} の内少なくとも4個がホスホン酸基を有する炭素数1～4のアルキル基であることを特徴とする請求項6に記載のリンス用組成物。この構成によれば、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染をより一層抑制することができる。

【0097】

(4) 前記成分(a)は、一般式(1)中の $R^8 \sim R^{12}$ が、全てホスホン酸基を有するアルキル基であることを特徴とする請求項6又は前記(3)に記載のリンス用組成物。この構成によれば、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染をより一層抑制することができる。

【0098】

(5) 前記成分(a)は、一般式(1)中のnが、0～2の整数であることを特徴とする請求項6、前記(3)及び前記(4)のいずれか一項に記載のリンス用組成物。この構成によれば、成分(a)を容易に製造することができる。

【0099】

(6) 前記成分(a)は、エチレンジアミン四エチレンホスホン酸、エチレンジアミン四メチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五エチレンホスホン酸、ジエチレントリアミン五メチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六エチレンホスホン酸、トリエチレンテトラミン六メチレンホスホン酸、プロパンジアミン四エチレンホスホン酸及びプロパンジアミン四メチレンホスホン酸、並びにそれら酸のアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩及びリチウム塩からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項6及び前記(3)から前記(5)のいずれか一項に記載のリンス用組成物。この構成によれば、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染をより一層抑制することができる。

【0100】

【発明の効果】

本発明は、以上のように構成されているため、次のような効果を奏する。

請求項1から請求項4に記載の発明のシリコンウエハの研磨用組成物、請求項5に記載の発明のシリコンウエハの研磨方法、請求項6に記載の発明のリンス用組成物及び請求項7に記載の発明のシリコンウエハのリンス方法によれば、遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 研磨装置を模式的に示す斜視図。

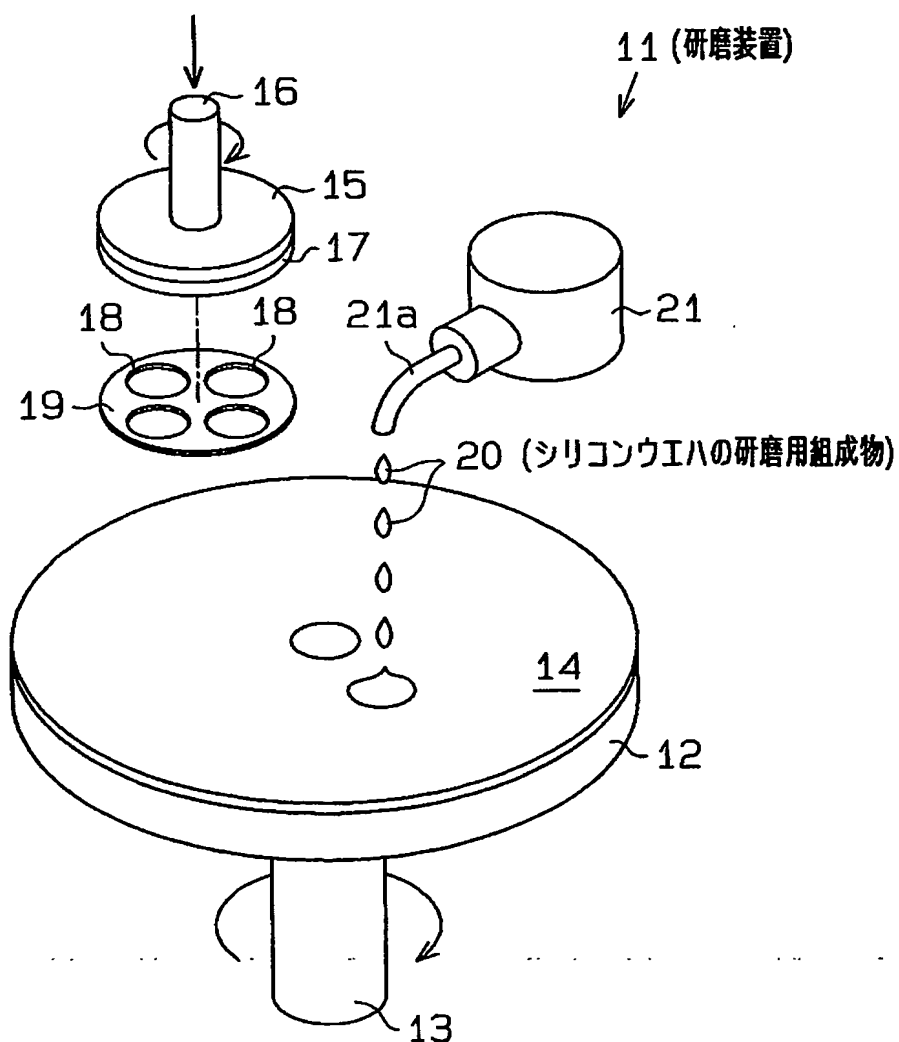
【符号の説明】

11…研磨装置、20…シリコンウエハの研磨用組成物。

【書類名】

図面

【図 1】



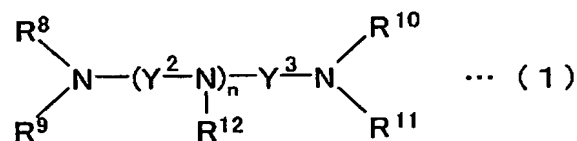
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 遷移金属やCa、Mg等の金属不純物によるシリコンウエハの汚染を一層抑制することができるシリコンウエハの研磨用組成物及びそれを用いたシリコンウエハの研磨方法、並びにリンス用組成物及びそれを用いたシリコンウエハのリンス方法を提供する。

【解決手段】 シリコンウエハの研磨用組成物は (a) 下記一般式 (1) で示される酸又はその塩からなるキレート剤、(b) アルカリ化合物、(c) 水及び (d) 二酸化ケイ素を含有している。リンス用組成物は (a)、(b) 及び (c) の各成分を含有し、研磨が施されたシリコンウエハ表面に研磨装置を使用してリンスを施すときに用いられるように構成されている。

【化1】



(式中のY²及びY³は低級アルキレン基を示し、nは0～4の整数を示し、R⁸～R¹¹とn個のR¹²の内少なくとも4個はホスホン酸基を有するアルキル基を示すとともに、残りはアルキル基を示す。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 2 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 6 7 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 1 年 1 0 月 3 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県西春日井郡西枇杷島町地領 2 丁目 1 番地の 1

氏 名

株式会社フジインコーポレーテッド

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 2 2 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 5 2 3 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区道修町 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

和光純薬工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.